

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-064238

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 6/16

(21)Application number : 06-225924

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 25.08.1994

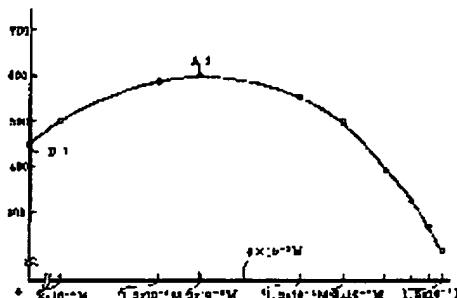
(72)Inventor : UEHARA MAYUMI
SHOJI YOSHIHIRO
NISHIO KOJI
SAITO TOSHIHIKO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte battery in which self-discharge hardly occurs in the case of storage under a charging condition and an excellent storage property is provided by adding the predetermined quantity of the specific calcium salt in nonaqueous electrolyte.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte battery is provided with a positive electrode, a negative electrode using lithium as active material, nonaqueous electrolyte; and a separator, and in the nonaqueous electrolyte, 3×10^{-4} – 3×10^{-2} mole/litter of calcium salt selected from $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$, $\text{Ca}(\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, and their derivatives is added.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-64238

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M 10/40 | A | | | |
| 6/16 | A | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-225924

(22) 出願日 平成6年(1994)8月25日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 上原 真弓

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

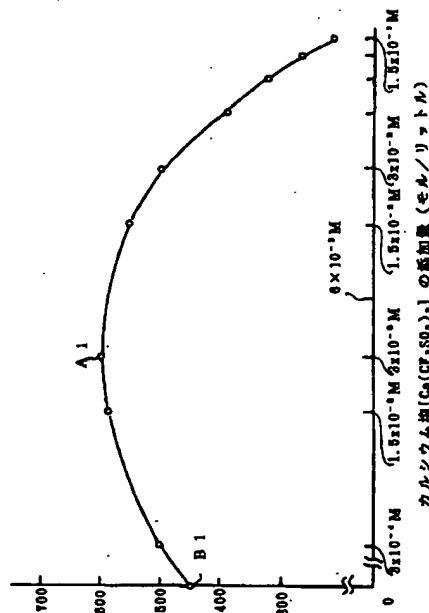
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【構成】正極と、リチウムを活性物質とする負極と、非水電解液と、セパレータとを備えた非水電解液電池であって、前記非水電解液に、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}\{\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 及びこれらの誘導体から選ばれたカルシウム塩が、 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ モル/リットル添加されている。

【効果】非水電解液に特定のカルシウム塩が所定量添加されているので、充電状態で保存した場合でも自己放電しにくく、保存特性に優れる。



(44) 自己放電率の濃度依存性

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムを活性物質とする負極と、非水電解液と、セパレータとを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液に、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}\{\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 及びこれらの誘導体から選ばれたカルシウム塩が、 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ モル/リットル添加されていることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】前記非水電解液に、前記カルシウム塩が、 $1.5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3}$ モル/リットル添加されている請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】前記非水電解液に、さらにN-メチル-2-ピロリドンが、前記カルシウム塩1モル当たり、10～1000ml添加されている請求項1又は2記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液電池に係わり、詳しくは、保存特性に優れた非水電解液電池を得ることを目的とした、非水電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウムを負極活性物質に使用した電池が、エネルギー密度が高く、しかも高電圧を取り出し得ることから、従前のアルカリ電池に代わる新しい電池として、注目されている。

【0003】而して、この種の電池では、リチウムが水と極めて反応しやすい金属であるため非水電解液が使用されている。すなわち、溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン及びこれらの混合溶媒が、また溶質としては、例えば LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 が、それぞれ使用されている。

【0004】しかしながら、従来の非水電解液を使用した電池（非水電解液電池）には、これを充電状態で保存すると、非水電解液が負極と反応して分解し（自己放電）、電池容量が低下するという問題があった。とりわけ、負極材料として黒鉛、コークス等の炭素材料を使用した場合には、保存後に電池容量が大きく低下する。このため、上記した自己放電の問題は、負極材料として特に炭素材料を使用した非水電解液電池においては深刻な問題となっていた。

【0005】そこで、この問題を解決するべく鋭意研究した結果、本発明者らは、非水電解液に特定の物質を添

加剤として所定量加えると、非水電解液と負極との反応（自己放電）が抑制されて、保存特性が向上することを見出した。

【0006】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであり、その目的とするところは、保存特性に優れた非水電解液電池を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、正極と、リチウムを活性物質とする負極と、非水電解液と、セパレータとを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液に、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}\{\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 及びこれらの誘導体から選ばれたカルシウム塩が、 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ モル/リットル添加されていることを特徴とする。

【0008】上記カルシウム塩の添加量が $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ モル/リットルの範囲に規制されるのは、添加量が 3×10^{-4} モル/リットル未満の場合は添加量が過少なため、一方添加量が 3×10^{-2} モル/リットルを越えた場合はカルシウム塩が電極表面に析出し、析出物が電極に悪影響を与えるため、いずれの場合も優れた保存特性を有する非水電解液電池が得られないからである。カルシウム塩の好適な添加量は、 $1.5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3}$ モル/リットルである。

【0009】上記列挙したカルシウム塩の誘導体としては、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の誘導体として $\text{CaLi}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ が、また $\text{Ca}\{\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\}_2$ の誘導体として $\text{Ca}\{\text{P}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\}_2$ が、それぞれ例示される。

【0010】カルシウム塩とともに、カルシウム塩の非水電解液に対する溶解性を高めるべく、さらにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加することが好ましい。この場合のN-メチル-2-ピロリドンの好適な添加量は、カルシウム塩1モル当たり、10～1000mlである。

【0011】本発明におけるリチウムを活性物質とする負極としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを電極材料とするものが例示される。リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 合金、 $\text{Li}-\text{Pb}$ 合金等のリチウム合金； Fe_2O_3 、 Nb_2O_3 、 WO_3 等の金属酸化物；黒鉛、コークス等の炭素材料が例示される。

【0012】本発明は、リチウムを活性物質とする負極における非水電解液の分解（自己放電）を抑制するべく、非水電解液に特定のカルシウム塩を所定量添加した点に最大の特徴を有する。それゆえ、負極材料及び非水電解

液以外の電池を構成する他の部材の材料については特に制限されない。

【0013】例えば、本発明における正極材料としては、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブを1種又は2種以上含有する金属酸化物が挙げられる。

【0014】

【作用】非水電解液に特定のカルシウム塩が所定量添加されている本発明電池においては、カルシウム塩が非水電解液中で解離して生成したカルシウムイオンが、負極の表面を取り囲んで、非水電解液が負極に接触して分解するのを妨げるので、自己放電が抑制される。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】（実施例1）

【正極の作製】正極活物質としての LiCoO_2 85重量部と、導電剤としての炭素粉末10重量部と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末5重量部と、少量の水とを混合して、スラリーを調製した。このスラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布した後、 150°C で熱処理して、正極を作製した。

【0017】【負極の作製】黒鉛粉末85重量部と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末15重量部と、少量の水とを混合して、スラリーを調製した。このスラリーを負極集電体としての銅箔の両面に塗布した後、 150°C で熱処理して、負極を作製した。

【0018】【電解液の調製】エチレンカーボネート（EC）と1，2-ジメトキシエタン（DME）との等体積混合溶媒に、溶質としてのヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1モル／リットル及びカルシウム塩としての $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 3×10^{-3} モル／リットル溶かして、非水電解液を調製した。

【0019】【電池の作製】以上の正負両極及び電解液を用いて、円筒型の本発明電池A1を作製した（電池寸法：直径13.8mm；高さ48.9mm）。セパレータとして、イオン透過性を有するポリプロピレン製の微多孔膜を用い、これに先に述べた非水電解液を含浸させた。

【0020】図1は作製した本発明電池A1を模式的に示す断面図であり、図示の電池A1は、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極端子7などからなる。正極1及び負極2は、非水電解液を注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収納されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギー

を電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0021】（実施例2）電解液の調製において、非水電解液に、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ に代えて $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ を 5×10^{-3} モル／リットル添加したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A2を組み立てた。

【0022】（実施例3）電解液の調製において、非水電解液に、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ に代えて $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ を 3×10^{-3} モル／リットル添加したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A3を組み立てた。

【0023】（実施例4）電解液の調製において、非水電解液に、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ に代えて $\text{Ca}\{\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\}_2$ を 2×10^{-3} モル／リットル添加したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A4を組み立てた。

【0024】（実施例5）電解液の調製において、非水電解液に、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ に代えて $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ を 4×10^{-3} モル／リットル添加したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A5を組み立てた。

【0025】（実施例6）電解液の調製において、非水電解液に、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ に代えて $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ を 3×10^{-3} モル／リットル添加したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A6を組み立てた。

【0026】（実施例7）電解液の調製において、非水電解液に、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ に代えて $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ を 4×10^{-3} モル／リットル添加したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A7を組み立てた。

【0027】（実施例8）非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネートと1，2-ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒に代えて、プロピレンカーボネート（PC）と1，2-ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A8を組み立てた。

【0028】（実施例9～16）電解液の調製において、非水電解液に、各カルウム塩を添加した後、さらにN-メチル-2-ピロリドン、各カルウム塩1モル当たり100ml添加したこと以外はそれぞれ実施例1～8と同様にして、順に本発明電池A9～A16を組み立てた。

【0029】（比較例1）電解液の調製において、非水電解液に、カルシウム塩を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B1を組み立てた。

【0030】（比較例2）非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネートと1，2-ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒に代えて、プロピレンカーボネートと1，2-ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒を使用したこと以外は比較例1と同様にして、比較電池B2を組み立

てた。

【0031】〔各電池の保存特性〕本発明電池A1～A16及び比較電池B1、B2について自己放電率を求め、各電池の保存特性を調べた。自己放電率は、次の如くして求めた。

【0032】〔保存しなかった場合の放電容量〕組み立て直後の各電池を、充電電流200mAで4.1Vまで充電した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存しなかった場合の放電容量を求めた。保存しなかった場合の放電容量（電池組み立て直後の初期の放電容量）は、650mAhであった。

【0033】〔保存した場合の放電容量〕同様に、組み立て直後の各電池を、充電電流200mAで4.1Vまで*

*で充電し、60°Cで二ヵ月間保存した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存した場合の放電容量を求めた。

【0034】60°Cでの二ヵ月間の保存は、室温での三ヵ年の保存に相当するので、室温での1年当たりの自己放電率を下式に基づき算出した。各電池の自己放電率を表1に示す。

【0035】自己放電率（%/年）＝〔（保存しなかった場合の放電容量－保存した場合の放電容量）／保存しなかった場合の放電容量〕÷3×100

【0036】

【表1】

| 電池 | 添加したカルシウム塩 | NMP | 自己放電率 (%/年) |
|----------|---|-----|----------------|
| 本発明電池A1 | Ca(CF ₃ SO ₃) ₂ | 無添加 | 3.1 |
| 本発明電池A2 | Ca(BF ₄) ₂ | 無添加 | 4.0 |
| 本発明電池A3 | Ca(PF ₆) ₂ | 無添加 | 3.3 |
| 本発明電池A4 | Ca{(N(CF ₃ SO ₃) ₂) ₂ } | 無添加 | 3.5 |
| 本発明電池A5 | Ca(ClO ₄) ₂ | 無添加 | 3.5 |
| 本発明電池A6 | Ca(AlCl ₄) ₂ | 無添加 | 3.4 |
| 本発明電池A7 | Ca(CF ₃ COO) ₂ | 無添加 | 3.5 |
| 本発明電池A8 | Ca(CF ₃ SO ₃) ₂ | 無添加 | 3.2 |
| 本発明電池A9 | Ca(CF ₃ SO ₃) ₂ | 添加 | 2.4 |
| 本発明電池A10 | Ca(BF ₄) ₂ | 添加 | 3.5 |
| 本発明電池A11 | Ca(PF ₆) ₂ | 添加 | 2.7 |
| 本発明電池A12 | Ca{(N(CF ₃ SO ₃) ₂) ₂ } | 添加 | 3.0 |
| 本発明電池A13 | Ca(ClO ₄) ₂ | 添加 | 2.9 |
| 本発明電池A14 | Ca(AlCl ₄) ₂ | 添加 | 2.8 |
| 本発明電池A15 | Ca(CF ₃ COO) ₂ | 添加 | 2.9 |
| 本発明電池A16 | Ca(CF ₃ SO ₃) ₂ | 添加 | 2.5 |
| 比較電池B1 | 無添加 | 無添加 | 10.1 |
| 比較電池B2 | 無添加 | 無添加 | 10.6 |

【0037】表1に示すように、非水電解液に特定のカルシウム塩を添加した本発明電池A1～A16は、非水電解液にカルシウム塩を添加しなかった比較電池B1、B2に比べて、自己放電率が小さく、保存特性に優れている。また、表1に示すように、本発明電池A1～A16のなかでも、非水電解液にカルシウム塩とともに、N-メチル-2-ピロリドンを添加した本発明電池A9～A16は、保存特性に特に優れている。

【0038】なお、別途、電解液の調製において、非水電解液に、Ca(CF₃SO₃)₂に代えてCaCO₃、CaSO₄、Ca(NO₃)₂、CaCl₂、CaF₂、CaBr₂又はCaI₂を添加したこと以外は実施例1と同様にして、各種の非水電解液電池を組み立て、これらについても先と同様にして自己放電率を求めたところ、これらの自己放電率は全て比較電池B1の自己放電率（10.1%）と同じであった。この事実から、保存特性の改善効果は、非水電解液に本発明で規定する特定のカルシウム塩を所定量添加した場合にのみ認められる現象であることが分かる。

【0039】〔カルシウム塩の添加量と保存特性の関係〕実施例1の非水電解液の調製において、Ca(CF

3SO₃)₂の添加量を種々変えたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液電池を組み立てた。

【0040】次いで、これらの各電池を充電電流200mAで4.1Vまで充電し、60°Cで二ヵ月間保存した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存後の放電容量を求めた。結果を図2に示す。

【0041】図2は、非水電解液へのCa(CF₃SO₃)₂の添加量と充電状態で保存した後の放電容量の関係を、縦軸に保存後の放電容量（mAh）を、また横軸にCa(CF₃SO₃)₂の添加量（モル／リットル）をとって示したグラフである。なお、図2には、本発明電池A1〔Ca(CF₃SO₃)₂の添加量：3×10⁻³モル／リットル〕及び比較電池B1〔Ca(CF₃SO₃)₂：無添加〕の保存後の放電容量も示してある。

【0042】図2より、非水電解液へのCa(CF₃SO₃)₂の添加量が3×10⁻⁴～3×10⁻²モル／リットルの場合に、無添加の場合に比べて、有意な効果が認められ、特に1.5×10⁻³～6×10⁻³モル／リットルの場合に、保存後の放電容量が保存前のそれに比べて殆ど低下しない、保存特性に極めて優れた非水電解液電池が得られることが分かる。なお、本発明で規定する他

のカルシウム塩、すなわち $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}\{\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ 及び $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ についても、上記と同様に、カルシウム塩は $1.5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3}$ モル/リットルの範囲で添加することが好ましいという結果が得られた。

【0043】叙上の実施例では本発明を円筒型の非水電解液電池に適用する場合を例にして説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は扁平型、角型等、種々の形状の非水電解液電池に適用し得るものである。

【0044】

【発明の効果】非水電解液に特定のカルシウム塩が添加されているので、充電状態で保存した場合でも自己放電

しにくく、保存特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した円筒型の非水電解液電池（本発明電池）の断面図である。

【図2】非水電解液への $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の添加量と充電状態で保存した後の放電容量の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

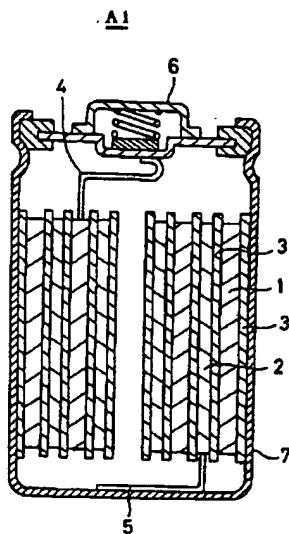
A1 円筒型の非水電解液電池（本発明電池）

1 正極

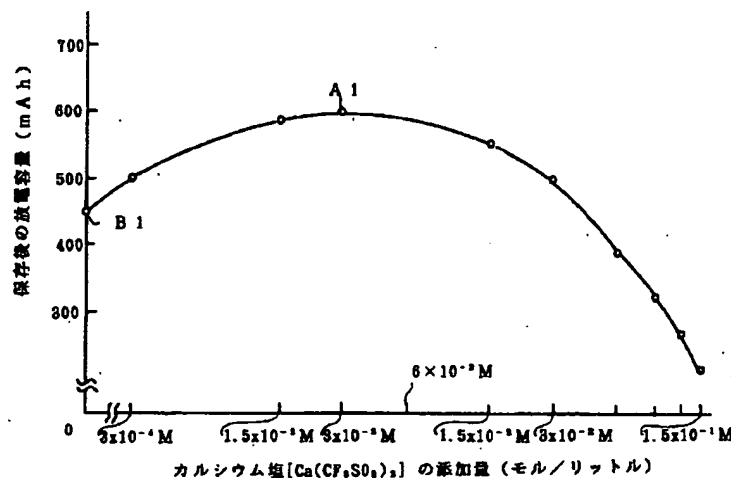
2 負極

3 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内